

MANUFACTURE OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER

Patent number: JP63256617
Publication date: 1988-10-24
Inventor: SEKIGUCHI MAMORU; others: 01
Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD
Classification:
- international: C08G61/12
- european:
Application number: JP19870091767 19870414
Priority number(s):

Abstract of JP63256617

PURPOSE: To produce an electrically conductive stable polymer, by making electrically conductive a polymer resin containing a polymerization catalyst in a reaction system containing a heterocyclic compound in an atmosphere having a relative humidity above a specified value.

CONSTITUTION: A polymer resin containing a polymerization catalyst is made electrically conductive in a reaction system containing a heterocyclic compound in an atmosphere having a relative humidity above a certain value, preferably more than 60% RH. For this purpose, the polymer resin may be exposed to the reaction system for a certain period or it may be a continuous method wherein a continuous polymer film is passed through the reaction system at a certain speed. As the heterocyclic compound to be used, for example, pyrrole, thiophene, furan, aniline, and an alkyl-substituted derivative thereof and a derivative thereof can be mentioned. From the point of view of the stability of the electrically conductive polymer that will be obtained, pyrrole is preferably used.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-256617

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)10月24日

C 08 G 61/12  
// C 08 J 5/12

NL J  
CE Z

2102-4J  
8720-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 導電性重合体の製造方法

⑭ 特 願 昭62-91767

⑮ 出 願 昭62(1987)4月14日

⑯ 発 明 者 関 口 守 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
⑯ 発 明 者 大 平 猛 雄 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
⑰ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性重合体の製造方法

2. 特許の請求範囲

1) 相対湿度が一定以上である雰囲気中の複素環式化合物類を含有する反応系内で、重合触媒含有する高分子樹脂を導電化させることを特徴とする導電性重合体の製造方法。

2) 相対湿度が60%RHを超える範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1)項記載の導電性重合体の製造方法。

3) 複素環式化合物類が、ピロール、チオフェン、フラン、アンリン、及びそれらのアルキル置換体、誘導体から選ばれた1もしくは2以上の化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1)項及び第2)項記載の導電性重合体の製造方法。

1) 項及び第2)項記載の導電性重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、導電性重合体の製造方法に関する。特に、複素環式化合物類の化学的気相重合法による導電性高分子の製造方法に関するものである。

<従来技術及びその問題点>

複素環式化合物類は、古くから酸化剤によりポリマー化し、不溶不融の重合体を得られることはよく知られている。

例えば、ピロールが無機酸、塩化第2鉄、ベンゾキノン、過酸化水素などによりピロールブラック、ピロールレッドなどの重合体が生ずることが知られている。また、アドバンスト・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Advances in Heterocyclic Chemistry)15巻・67ページ(1973年)に示されている。

同様にフラン、チオフェン、その他の複素環式化合物、またその置換体、誘導体も重合体になる。一方、適当な有機電解質の存在下で、電解重合させることで膜状のピロール、フラン、チオフェン等の重合体を得られることも知られており、例えば、ケミカル・コミュニケーション(Chemical Communication)

cal Communication) 635 ページ(1979年)、ジャパン・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Japan Journal of Applied Physics) 21巻(1982年)、ポリマー・プレプリント・ジャパン(Polymer Preprints Japan) 33巻(1984年)他多数の報告がある。

これらの報告は、いずれも電解重合法であるため、膜状の生成物(フィルム)の大面積化が困難であり、また、電極基板と生成物との密着性が悪く、薄膜のものしか得られないため、機械的強度及び、均一性に欠けるなどの問題点があった。

これらを解決するために、装置、手法の両面から徐々に改良されつつある。

最近、重合媒体を含有する高分子樹脂を複素環式化合物類と接触することで、その表面、及び、内部に導電性重合体を形成することが、特開昭61-51026号、特開昭61-111336号、特開昭61-157522号他多数の公報に示されている。

以上のような問題点を解決するために、複素環式化合物類蒸気と水蒸気とを共存させ、相対湿度が少なくとも60%RHを超えるようにコントロールした反応系内で重合触媒を含有する高分子樹脂を化学的酸化することで、解決した。

本発明に於て、重合触媒を高分子樹脂に含有させる方法としては、特に制限はなく、重合触媒の安定性、溶解性に対応して、熱溶解混練方法、重合触媒が溶解した溶媒に樹脂を溶解させて溶液とした後、フィルム化する方法、重合触媒を溶解した溶媒に樹脂の粉末あるいは粒子を混合分散させた後、溶媒を除去する、あるいは同時に熱、圧を加えてフィルム化する方法、樹脂の不織布あるいは微多孔体に、溶媒に溶解した重合触媒を塗布、乾燥する、あるいはその後熱プレスして固定化する等各種の方法を採用することができる。

本発明で用いる重合触媒を含有する高分子樹脂としては、重合触媒を担持保持できるものであれば、どのようなものでもかまわないが、重合触媒を添加の際、ゲル化、変質等を起こさず、重合触

これにより得られる導電性重合体は、高分子樹脂中の重合触媒により複素環式化合物の化学的酸化により得られる。しかし、反応形式として複素環式化合物類の相状態、すなわち、液相、気相の状態により導電性重合体の状態も変わってくる。

液相の場合は、導電性重合体は、短時間で得られるが、分岐の多い規則性のない重合体となり、不溶不融物になり易い。

一方、気相の場合は、得られる導電性重合体の構造は分岐の少ない規則性に富んだものになり、導電性に優れたものが得られるが、反応時間が長くなるなど問題点があった。

特に、この複素環式化合物類の化学的酸化による導電性重合体の形成に於ては、重合触媒、それを保持する高分子樹脂、複素環式化合物類の種類及び、反応温度、複素環式化合物類と共存する水蒸気量等により、得られる導電性重合体の均一性、再現性が変わってしまい、安定した導電性重合体を得ることがむずかしかった。

<問題点を解決するための手段>

媒と相溶性の優れたものでなければならない。具体的には、セルロース、でんぷん、カゼイン、天然ゴムなどの天然高分子化合物、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの半合成高分子化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリシアニ化ビニリデン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、シリコーン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコールなどの有機合成高分子化合物及び、これらの誘導性など1つまたは2つ以上から成るもの、などがある。

本発明で用いる重合触媒としては、基本的には、酸化剤であれば、どのようなものでもかまわないが、酸化力の違いで得られる導電性重合体の導電

性に影響を与え、また、重塩化炭素自体が得られる導電性重合体中に、ドーパントとして安定化することから重合触媒としては、塩化第2鉄、塩化第2銅、臭化第2鉄のような金属ハロゲン化物、過塩素酸第2鉄のような過塩素酸物が好ましい。複素環式化合物類及び水蒸気等から成る反応系としては、相対湿度が60% RHを超えるようにコントロールできる系であれば、どのような形体であってもかまわない。上記の複素環式化合物類と水を同一反応系内に入れ、相対湿度をコントロールしてもかまわないし、それぞれを独立に反応系外部から不活性ガスをキャリアーとして供給し、相対湿度をコントロールしてもかまわない。

また、複素環式化合物類を気相状態で、重合触媒を含有する高分子樹脂表面及び内部で化学酸化されるために、反応系内のガス拡散性を上げ、ガス循環機能を持たせたり、反応性をアップさせるために、反応系内の雰囲気温度と該高分子樹脂とを温度勾配を持たすことも必要となる。

本発明に於て、反応系内で重合触媒含有の高分

アセチルアニリン、フェニレンジアミン、及び  
 その置換体である N-アルキルフェニレンジアミ  
 ン、N-N'-ジアルキルフェニレンジアミン、  
 N-N'-ジアルキルフェニレンジアミン、N-  
 N'-ジアルキルフェニレンジアミン、があげら  
 れ、上記化合物の 1 種もしくは 2 種以上を組合  
 せて用いてもよい。得られる導電性重合体の安定性  
 の点からピロールを用いるのが好ましい。

### < 作用 >

反応系内の相対湿度を少なくとも60% RH 超える状態に、コントロールされた反応系内で化学気相重合すると分岐が少なく、規則性の優れた導電性重合体が短い反応時間で均一な安定したものが、再現性よく得られる。

**< 実施例 1 ~ 6 >**

ポリエステルフィルム（厚さ25μm）の片面に  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  からなるそれぞれの重合触媒（濃度20wt%）を含有するアクリル系樹脂を塗工し、この塗工したフィルムを30℃、80%R

子樹脂を導電化する方法としては、前記、高分子樹脂を一定時間反応系内に晒してもいいし、連続状の前記高分子フィルムを一定スピードで反応系内を通過させる連続方法であってもかまわない。

さらに、本発明で用いる複素環式化合物類としては、ピロール及び置換されたピロール、例えば N-アルキルピロール、N-アリールピロール、3位で置換されたモノアルキルピロール及びモノハロゲン化ピロール、3位及び4位で置換されたジアルキルピロール及びジハロゲン化ピロール、チオフェン、置換されたチオフェン、例えば3位で置換されたモノアルキルチオフェン、モノハロゲン化チオフェン、3位及び4位で置換されたジアルキルチオフェン、アニリン並びに、その誘導体、例えば、N-アルキルアニリン、N-ジアルキルアニリン、ハロゲン化アニリン、ジハロゲン化アニリン、ハロゲン化-N-アルキルアニリン、ハロゲン化-N-ジアルキルアニリン、ジハロゲン化-N-ジアルキルアニリン、ジハロゲン化-N-

H 以上 (A 雰囲気)、30℃、70% RH (B 雰囲気) のピロール/空気の混合気体から成る 0.032 cc の反応系内に 10 分間配し、片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率を測定し、その結果を表1に示す。

**< 比較例 1 ~ 3 >**

実施例 1～6 と同じ触媒を含有するアクリル系樹脂を塗工したフィルムを 30℃、60% RH (C 雰囲気) で実施例 1～6 と同様にして、片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率の測定結果を表1に示す。

**< 実施例 7 ~ 12 >**

重合触媒を含有させる樹脂をポリビニルアルコール系樹脂を用い、他の条件は、実施例 1～6 と同じ条件で片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率の測定結果を表1に示す。

< 比較例 4 ~ 6 >

比較例1～3と同じ組成を含有する樹脂として、ポリビニルアルコール系樹脂を用い、他の条件は、比較例1～3と同じ条件で、片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率の測定結果を表1に示す。

<比較例13～15>

雰囲気を10℃、80℃RH以上(D雰囲気)にて行ったほかは、実施例1～6と同じ条件でフィルムの片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率の測定結果を表1に示す。

<比較例7～8>

雰囲気を10℃、60℃RH以上(E雰囲気)にて行ったほかは、比較例1～3と同じ条件でフィルムの片面に導電性重合体を形成した。

この導電性重合体の表面抵抗値、及び光線透過率の測定結果を表1に示す。

表1

|       | 重合樹脂 | 塗工量 (g/m <sup>2</sup> ) | 雰囲気 | 表面抵抗値 (Ω/□)            | 光線透過率 (%) |
|-------|------|-------------------------|-----|------------------------|-----------|
| 実施例1  | a    | 1.67                    | A   | 5.1×10 <sup>4</sup>    | 76        |
| 2     | b    | 1.49                    | A   | 9.3×10 <sup>4</sup>    | 82        |
| 3     | c    | 1.53                    | A   | 3.3×10 <sup>5</sup>    | 76        |
| 4     | a    | 1.67                    | B   | 3.2×10 <sup>5</sup>    | 75        |
| 5     | b    | 1.49                    | B   | 3.5×10 <sup>5</sup>    | 80        |
| 6     | c    | 1.53                    | B   | 2.0×10 <sup>6</sup>    | 78        |
| 比較例1  | a    | 1.67                    | C   | 2.5×10 <sup>11</sup> ※ | 73        |
| 2     | b    | 1.49                    | C   | 7.2×10 <sup>11</sup> ※ | 78        |
| 3     | c    | 1.53                    | C   | 3.2×10 <sup>11</sup> ※ | 78        |
| 実施例7  | a    | 0.7                     | A   | 2.3×10 <sup>3</sup>    | 50        |
| 8     | b    | 1.3                     | A   | 1.5×10 <sup>4</sup>    | 63        |
| 9     | c    | 0.9                     | A   | 3.2×10 <sup>3</sup>    | 52        |
| 10    | a    | 0.7                     | B   | 1.1×10 <sup>4</sup>    | 75        |
| 11    | b    | 1.3                     | B   | 2.0×10 <sup>4</sup>    | 83        |
| 12    | c    | 0.9                     | B   | 7.7×10 <sup>3</sup>    | 82        |
| 比較例4  | a    | 0.7                     | C   | 2.1×10 <sup>9</sup>    | 78        |
| 5     | b    | 1.3                     | C   | 6.7×10 <sup>9</sup>    | 85        |
| 6     | c    | 0.9                     | C   | 5.3×10 <sup>9</sup>    | 86        |
| 実施例13 | a    | 1.67                    | D   | 7.8×10 <sup>4</sup>    | 76        |
| 14    | b    | 1.49                    | D   | 1.2×10 <sup>5</sup>    | 93        |
| 15    | c    | 1.53                    | D   | 4.4×10 <sup>5</sup>    | 92        |
| 比較例7  | a    | 1.67                    | E   | 1.0×10 <sup>10</sup> ※ | 94        |
| 8     | b    | 1.49                    | E   | 2.0×10 <sup>10</sup> ※ | 91        |
| 9     | c    | 1.53                    | E   | 4.2×10 <sup>10</sup> ※ | 87        |

a:  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , b:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , c:  $\text{FeBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

表面抵抗は、40mm×40mmゲタ型電極(300g荷重)(TR-6843エレクトロメータ、アドバンテスト製)で25℃～60%RHの条件で測定した。

光線透過率は、分光光度計の550nmの値(マルチ分光光度計NPS-200 島津製作所製)

なお、表中※のものは、不均一状態であったことを示す。

次に、実施例1及び実施例7について、導電性の再現性及び均一性を測定した。その結果を表2に示す。

なお、同時に、雰囲気を30℃、50%RH(フッ素雰囲気)にして他は、実施例1及び実施例7と同じ条件で導電性重合体を得た。(比較例10、11)そして、同じ項目について測定し、その結果を表2に示す。

表2

|       | 回数 | 表面抵抗値 ( $\Omega/\square$ ) | 評価 |
|-------|----|----------------------------|----|
| 実施例1  | 1  | $5 \times 10^4$            | ○  |
|       | 2  | $3 \times 10^4$            |    |
|       | 3  | $8 \times 10^4$            |    |
|       | 4  | $4 \times 10^4$            |    |
|       | 5  | $5 \times 10^4$            |    |
| 実施例7  | 1  | $2.3 \times 10^3$          | ○  |
|       | 2  | $1.5 \times 10^3$          |    |
|       | 3  | $7 \times 10^3$            |    |
|       | 4  | $8.0 \times 10^3$          |    |
|       | 5  | $7.2 \times 10^3$          |    |
| 比較例10 | 1  | $3 \times 10^4$            | ×  |
|       | 2  | $7 \times 10^4$            |    |
|       | 3  | $2 \times 10^4$            |    |
|       | 4  | $10^4 <$                   |    |
|       | 5  | $3 \times 10^4$            |    |
| 比較例11 | 1  | $3.2 \times 10^3$          | ×  |
|       | 2  | $3.1 \times 10^3$          |    |
|       | 3  | $6.7 \times 10^3$          |    |
|       | 4  | $8.3 \times 10^3$          |    |
|       | 5  | $4.3 \times 10^4$          |    |

以上の結果からわかるように、反応系内の湿度を60%RHを超える範囲で一定にコントロールすることで、得られる導電性重合体は、繰返し再現性のある均一で安定したものが得られる。

#### <効果>

以上のように、複素環式化合物類の気相重合法により、導電性重合体を得る上で、反応系内の湿度をコントロールすることで、得られる導電性重合体は、均一で、安定した再現性があるものになる。

また、相対湿度を少なくとも60%RH超えるようにコントロールすることで、導電性重合体の生成スピードがアップされ、得られる導電性重合体の導電性が均一で安定したものが得られた。

特 許 出 願 人  
凸 版 印 刷 株 式 会 社  
代 表 者 鈴 木 和 夫